



①9 **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 101 40 131 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 101 40 131.0  
㉒ Anmeldetag: 16. 8. 2001  
㉓ Offenlegungstag: 30. 4. 2003

㉑ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 08 F 8/28**  
C 08 F 216/06  
C 09 D 11/02  
C 08 J 5/18  
C 09 D 5/34  
C 09 D 5/12  
B 32 B 17/10  
C 08 F 230/08  
C 08 L 29/14  
C 08 F 218/04  
C 08 F 8/12

DE 101 40 131 A 1

㉑ Anmelder:  
Wacker Polymer Systems GmbH & Co. KG, 84489  
Burghausen, DE

㉒ Erfinder:  
Stark, Kurt, Dipl.-Chem. Dr., 84508 Burgkirchen, DE;  
Glaser, Bernhard, Dipl.-Chem. Dr., 85457 Würth, DE;  
Högl, Christian, 84367 Reut, DE; Eichel, Karl-Heinz,  
84547 Emmerting, DE

㉓ Entgegenhaltungen:

US 44 76 172 A  
EP 04 41 276 A  
JP 10-2 37 259 A  
JP 06-2 48 247 A  
JP 06-2 48 228 A

Hochmolekularbericht, 1966, Ref. H. 4774/66;  
Hochmolekularbericht, 1980, Ref. H. 10700/80;

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉔ Silan-modifizierte Polyvinylacetale

㉕ Gegenstand der Erfindung sind Silan-modifizierte Polyvinylacetale, erhältlich mittels Copolymerisation von a) einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe, umfassend Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen, und gegebenenfalls einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe, umfassend (Meth)acrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen, Olefine, Diene, Vinylaromaten und Vinylhalogenide mit b) 0,02 bis 20,0 Gew.-% von einer oder mehreren hydrolysierbaren Silan-Verbindungen aus der Gruppe, umfassend ethylenisch ungesättigte, hydrolysierbare Siliciumverbindungen und hydrolysierbare Mercaptosilane, anschließender Verseifung der Vinylester-Copolymerisate bis zu einem Gehalt von  $\geq 50$  Mol-% Vinylalkohol-Einheiten und abschließender Acetalisierung der Vinylalkohol-Einheiten mit einem oder mehreren Aldehyden aus der Gruppe, umfassend aliphatische und aromatische Aldehyde mit 1 bis 15 C-Atomen, dadurch gekennzeichnet, dass die Comonomeren a) und die Silancomonomeren b) als Gemisch zu 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomeren a) und b), vorgelegt werden, und der Rest des Gemisches während der Polymerisation zudosiert wird, so dass das Verhältnis der Comonomere a) und der Silancomonomere b) zu jedem Zeitpunkt der Polymerisation annähernd konstant bleibt und ein homogenes Polymerisat resultiert.

DE 101 40 131 A 1

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Silan-modifizierte Polyvinylacetale. Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.

5 [0002] Die Herstellung von Polyvinylacetalen, die aus den entsprechenden Polyvinylalkoholen durch polymeranaloge Umsetzung mit den entsprechenden Aldehyden erhalten werden, ist bereits seit 1924 bekannt, wobei in der Folgezeit eine Vielzahl von Aldehyden zur Herstellung der entsprechenden Polyvinylacetale eingesetzt worden sind. Polyvinylacetale werden in einem 3-Stufenprozeß (Polyvinylacetat  $\rightarrow$  Polyvinylalkohol  $\rightarrow$  Polyvinylacetal) hergestellt, wobei Produkte resultieren, welche neben Vinylacetalgruppen noch Vinylalkohol- und Vinylacetat-Einheiten enthalten. Kommerzielle Bedeutung haben vor allem Polyvinylformal, Polyvinylacetacetal und Polyvinylbutyral (PVB) erlangt. Im folgenden werden unter modifizierten Polyvinylacetalen solche verstanden, welche neben den genannten drei Einheiten, Vinylacetat, Vinylalkohol und Vinylacetal, noch weitere Monomereinheiten enthalten.

10 [0003] Der größte Anwendungsbereich für Polyvinylacetale ist die Herstellung von Sicherheitsgläsern im Automobilbau und in der Architektur, wobei weichgemachte Polyvinylbutyral-Folien als Zwischenschicht in Glasscheiben eingesetzt werden. Für diesen Einsatzzweck werden auch Gemische mit modifizierten Polyvinylbutyralen vorgeschlagen, beispielsweise mit den in der EP-A 368832 beschriebenen mit Sulfonat-, Carboxylat- und Phosphatfunktionellen Acetaleinheiten, welche sich durch verbessertes Block- und Fließverhalten auszeichnen. Aus der EP-A 634447 sind modifizierte Polyvinylbutyrale bekannt, welche in der Polymerhauptkette Sulfonatgruppen-haltige Monomereinheiten enthalten, und durch Acetalisierung von Sulfonat-funktionellen Polyvinylalkoholen zugänglich werden.

20 [0004] Mit Aminogruppen modifizierte Polyvinylbutyrale sind aus der EP-A 461399 bekannt. Diese werden als Fällungsmittel eingesetzt. Ein weiteres Einsatzgebiet für Polyvinylbutyrale ist die Verwendung in korrosionsschützenden Beschichtungen, was zum Beispiel aus der EP-A 1055686 zu entnehmen ist, wobei mit tertiären Alkanolaminen modifizierte Polyvinylacetale zum Einsatz kommen.

25 [0005] Unter anderem aufgrund ihrer guten Pigment-Bindekraft werden Polyvinylbutyrale auch als Bindemittel in Lacken und speziell in Druckfarben eingesetzt. In dieser Anwendung wird die Anforderung gestellt, dass die organischen Lösungen der Polyvinylbutyrale möglichst niedrige Lösungsviskosität aufweisen sollen, um damit Farben mit hohem Feststoffgehalt bei möglichst hohem Bindemittelanteil herstellen zu können. Beispiele hierfür sind die modifizierten Polyvinylbutyrale mit niedriger Lösungsviskosität aus der DE-A 196 41 064, welche durch Acetalisierung eines Copolymeren mit Vinylalkohol- und 1-Alkyl-Vinylalkohol-Einheiten gewonnen werden.

30 [0006] Ein Nachteil, den alle im Stand der Technik beschriebenen Polyvinylacetale aufweisen, ist deren unzureichende Haftung auf speziellen Substraten. Aus diesem Grund ist die Zugabe von Haftvermittlern in vielen Fällen zwingend erforderlich. In der EP-B 0346768 wird beschrieben, Filme oder Folien mit aminofunktionellen Silanen, wie N-(2-Aminoethyl)-3-Aminopropyltrimethoxysilan, zu beschichten, um die Verbindung mit anderen Polymeren, insbesondere mit Polyvinylbutyralen, zu verbessern. Zur Verbesserung der Anbindung bei Polyethylen- und Polyesterfolien werden Polyester- und Polyethylenfolien entweder mit Vinyltrimethoxy- oder mit Chlorpropyltrimethoxysilanen beschichtet, was zu einer erfolgreichen Laminierung mit Hotmelt-Klebstoffen auf Ethylen/Vinylacetat-Copolymer-Basis führt (E. Plueddemann, "Bonding through Coupling Agents", Plenum Press, New York, 1985). Des weiteren wird N-2-Aminoethyl-3-Aminopropyltrimethoxysilan als Primer-Beschichtung eingesetzt, um die Haftung eines ionischen Harzes (Salz eines Polymers auf Ethylen/Methacrylsäure-Basis) auf Glas oder Polycarbonat-Folien zu verbessern (US-A 4663228). In der EP-B 0636471 wird ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundglases beansprucht, wobei eine Verbesserung der Haftung zwischen Glas und Harzfilm (unter anderem Polyvinylbutyral) mit einer Mischung zweier oder mehrerer Silane erzielt wird. Das eine Silan bewirkt eine Verstärkung der Bindungskraft zwischen Glas und Harzfilm, das andere Silanhaftmittel ist nicht geeignet, eine Bindung zwischen Glas und Harzfilm zu gewährleisten.

35 [0007] Die im Stand der Technik beschriebenen Verfahren zur Verbesserung der Haftung zwischen Polyvinylacetalen und kritischen Substraten durch Zugabe der bekannten Haftvermittler weisen merkliche Nachteile auf. So hält beispielsweise die haftvermittelnde Wirkung oft nicht lange genug an oder der Verbund wird mit der Zeit schwächer. Ein weiterer Nachteil ist die Vergilbung von Aminosilanen, deren unangenehmer Geruch und deren hautreizende Wirkung; ein bekanntes Problem bei Verwendung von aminofunktionellen Verbindungen. Ein anderes Problem ist die Zugabe von den Haftvermittlern selbst. Dies bedeutet immer einen zusätzlichen, zeitaufwendigen Schritt bei der Rezeptierung. Des weiteren erfordert die Auswahl und die Zugabe geeigneter Haftvermittler viel Know-how, da beim Zugeben des Haftvermittlers zu einem Polyvinylacetal – beispielsweise in einem organischen Lösungsmittel – Unverträglichkeiten und Inhomogenitäten, die bis zur Phasenseparation reichen können, auftreten können. Überdies sind Nebenreaktionen der als Haftvermittler nachträglich zugegebenen reaktiven Silane nicht auszuschließen (Hydrolyse-, Kondensationsreaktionen). Ein weiterer Nachteil ist die große Menge an Haftvermittler, die meist zugesetzt werden muß, um eine merklich bessere Haftung von Polyvinylacetalen auf kritischen Substraten zu erzielen, so dass dieses Verfahren aufgrund des hohen Preises von Silanen sehr teuer werden kann.

45 [0008] Silan-modifizierte Polyvinylacetale sind aus drei japanischen Veröffentlichungen bekannt. Aus der JP-A 06-247760 und der JP-A 06-248247 sind mit Silan-funktionellen Monomereinheiten modifizierte Polyvinylacetale bekannt, welche als Bindemittel für zementäre Massen oder für anorganische Fasermaterialien eingesetzt werden. Diese Si-modifizierten Polyvinylacetale werden durch Copolymerisation von Vinylacetat mit Vinylalkoxysilanen, anschließender Verseifung des Vinylester-Vinylsilan-Copolymeren und schließlich Acetalisierung mit Aldehyd erhalten. Die JP-A 10-237259 betrifft eine Mischung aus Silanmodifiziertem Polyvinylacetal mit unmodifiziertem Polyvinylacetal zur Beschichtung von Materialien zum Bedrucken mit Tintenstrahldruckern, wobei Vinylester-Vinylsilan-Mischpolymerisate zunächst verseift und anschließend mit unmodifiziertem Polyvinylalkohol vermischt werden, um mit Aldehyd acetalisiert zu werden. Nachteilig bei den aus diesen Patenten zu entnehmenden Vorgehensweisen ist, dass stets ein inhomogenes Polymerisat resultiert, bei dem reine Polyvinylacetal-Ketten neben mit Silanolgruppen modifizierten Polyvinylacetal-Ketten nebeneinander vorliegen. Dies führt zu Unverträglichkeiten. Ferner führt die Anreicherung von Silanolgruppen in den silanmodifizierten Polyvinylacetal-Ketten verstärkt zu einer (ungewollten) Kondensation und damit zur Bildung von

Gelkörpern. Diese Gelkörper können nur in stark alkalischen Systemen, wie z. B. zementären Massen, teilweise aufgelöst werden. In organischen, neutralen Lösungsmitteln bleiben hingegen die Inhomogenitäten und die Gelkörper bestehen, was sich hier in einer ausgeprägten Phasenseparation nachteilig äußert.

[0009] Es bestand daher die Aufgabe, Polyvinylacetale zur Verfügung zu stellen, welche – für sich alleine – bereits eine sehr gute Haftung auf unterschiedlichen und insbesondere auf den bekannten kritischen Substraten besitzen, so dass auf die Zugabe von Haftvermittlern gänzlich verzichtet werden kann.

[0010] Überraschenderweise wurde gefunden, dass Polyvinylacetale, welche durch Verseifung und Acetalisierung von Vinylester- und Alkoxysilan-Einheiten enthaltenden Polymeren (nachfolgend als "silanierte Festharze" bezeichnet) auf die erfindungsgemäße Weise hergestellt werden, eine deutlich verbesserte Haftung auf kritischen Substraten besitzen, die sogar so weit reicht, dass auf Haftvermittler verzichtet werden kann.

[0011] Gegenstand der Erfindung sind Silan-modifizierte Polyvinylacetale, erhältlich mittels Copolymerisation von a) einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe umfassend Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen, und gegebenenfalls einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe umfassend Methacrylsäureester und Acrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen, Olefine, Diene, Vinylaromaten und Vinylhalogenide mit b) 0.02 bis 20.0 Gew.-% von einer oder mehreren hydrolysierbaren Silan-Verbindungen aus der Gruppe umfassend ethylenisch ungesättigte, hydrolysierbare Siliciumverbindungen und hydrolysierbare Mercaptosilane, anschließender Verseifung der Vinylester-Copolymerisate bis zu einem Gehalt von  $\geq 50$  Mol-% Vinylalkohol-Einheiten, und abschließender Acetalisierung der Vinylalkohol-Einheiten mit einem oder mehreren Aldehyden aus der Gruppe umfassend aliphatische und aromatische Aldehyde mit 1 bis 15 C-Atomen, dadurch gekennzeichnet, dass die Comonomeren a) und die Silancomonomeren b) als Gemisch zu 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomeren a) und b), vorgelegt werden, und der Rest des Gemisches während der Polymerisation zudosiert wird, so dass das Verhältnis der Comonomere a) und der Silancomonomere b) zu jedem Zeitpunkt der Polymerisation annähernd konstant bleibt und ein homogenes Polymerisat resultiert.

[0012] Bevorzugt werden 50 bis 99.98 Gew.-% Vinylester a), bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomeren, copolymerisiert. Geeignete Vinylester a) sind Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Carbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen. Bevorzugte Vinylester sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinylaurat, 1-Methylvinylacetat, Vinylpivalat und Vinylester von  $\alpha$ -verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 11 C-Atomen, beispielsweise VeoVa9® oder VeoVa10® (Handelsnamen der Firma Shell). Besonders bevorzugt ist Vinylacetat.

[0013] Geeignete Monomere aus der Gruppe der Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure sind Ester von unverzweigten oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen. Bevorzugte Methacrylsäureester oder Acrylsäureester sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-, iso- und t-Butylacrylat, n-, iso- und t-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Norbornylacrylat. Besonders bevorzugt sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, n-, iso- und t-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und Norbornylacrylat. Geeignete Diene sind 1,3-Butadien und Isopren. Beispiele für polymerisierbare Olefine sind Ethen und Propen. Als Vinylaromaten können Styrol und Vinyltoluol einpolymerisiert werden. Aus der Gruppe der Vinylhalogenide werden üblicherweise Vinylchlorid, Vinylidenchlorid oder Vinylfluorid, vorzugsweise Vinylchlorid, eingesetzt. Der Anteil dieser Comonomere wird so bemessen, dass der Anteil an Vinylestermonomer  $\geq 50$  Mol-% im Vinylester-Copolymerisat beträgt.

[0014] Gegebenenfalls können die Comonomeren a) noch weitere Comonomere in einem Anteil von vorzugsweise 0.02 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomere a) und b), enthalten. Beispiele hierfür sind ethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren, vorzugsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure und Maleinsäure; ethylenisch ungesättigte Carbonsäureamide und -nitrile, vorzugsweise N-Vinylformamid, Acrylamid und Acrylnitril; Mono- und Diester der Fumarsäure und Maleinsäure wie die Diethyl-, und Diisopropylester sowie Maleinsäureanhydrid, ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren bzw. deren Salze, vorzugsweise Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-propan-sulfonsäure. Weitere Beispiele sind vorvernetzende Comonomere wie mehrfach ethylenisch ungesättigte Comonomere, beispielsweise Divinyladipat, Diallylmalat, Allylmethacrylat, Butandiolacrylat oder Triallylcyanurat, oder nachvernetzende Comonomere, beispielsweise Acrylamidoglykolsäure (AGA), Methylacrylamidoglykolsäuremethylester (MAGME), N-Methylolacrylamid (NMA), N-Methylolmethacrylamid, N-Methylolallylcarbamate, Alkylether wie der Isobutoxyether oder Ester des N-Methylolacrylamids, des N-Methylolmethacrylamids und des N-Methylolallylcarbamats.

[0015] Geeignete Silancomonomere b) sind beispielsweise ethylenisch ungesättigte Siliciumverbindungen der allgemeinen Formel  $R^1SiR_{0-2}(OR^2)_{1-3}$ , wobei R die Bedeutung  $C_1$ - bis  $C_3$ -Alkylrest,  $C_1$ - bis  $C_3$ -Alkoxyrest oder Halogen wie Cl oder Br hat,  $R^1$  die Bedeutung  $CH_2=CR^3-(CH_2)_{0-1}$  oder  $CH_2=CR^3CO_2(CH_2)_{1-3}$  hat,  $R^2$  ein unverzweigter oder verzweigter, gegebenenfalls substituierter Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 3 C-Atomen, ist oder ein Acylrest mit 2 bis 12 C-Atomen ist, wobei  $R^2$  gegebenenfalls durch eine Ethergruppe unterbrochen sein kann, und  $R^3$  für H oder  $CH_3$  steht. Bevorzugt sind  $\gamma$ -Acryl- bzw.  $\gamma$ -Methacryloxypropyltri(alkoxy)silane,  $\alpha$ -Methacryloxymethyltri(alkoxy)silane,  $\alpha$ -Methacryloxymethyldi(alkoxy)methylsilane,  $\alpha$ -Methacryloxymethylalkoxydimethylsilane,  $\gamma$ -Methacryloxypropylmethyldi(alkoxy)silane,  $\gamma$ -Methacryloxypropyl-dimethyl(alkoxy)silane, Vinylalkyldi(alkoxy)silane, Vinyl-di(alkyl)alkoxy-silane und Vinyltri(alkoxy)silane, wobei als Alkoxygruppen beispielsweise Methoxy-, Ethoxy-, Methoxyethylen-, Ethoxyethylen-, Methoxypropylenglykolether- bzw. Ethoxypropylenglykolether-Reste eingesetzt werden können. Besonders bevorzugt sind Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyltripropoxysilan, Vinyltriisopropoxysilan, Vinyltris-(1-methoxyisopropoxy)-silan, Vinyltributoxysilan, Vinyltriacetoxysilan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropylmethyldimethoxysilan, Methacryloxymethyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltris(2-methoxyethoxy)silan, Vinyltrichorsilan, Vinylmethyldichlorsilan, Vinyltris-(2-methoxyethoxy)silan, Triacetoxysilansilan.

[0016] Als Silan-Verbindungen b) geeignet sind auch hydrolysierbare Siliciumverbindungen, die kettenübertragend und regelnd wirken. Geeignete Silanverbindungen b) sind deshalb insbesondere auch Mercaptosilane der allgemeinen Formel  $HS-(CR^4)_2-CH_2-SiR^5_3$ , wobei  $R^4$  gleich oder verschieden ist und die Bedeutung H und  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkylgruppe,  $R^5$  gleich oder verschieden ist und die Bedeutung  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkylgruppe und  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkoxygruppe hat, wobei minde-

stens einer der Reste R<sup>5</sup> eine Alkoxygruppe ist. Bevorzugt werden 3-Mercaptopropyltriethoxysilan, 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan und 3-Mercaptopropylmethyldimethoxysilan.

[0017] Als Silan-Verbindungen b) werden am meisten bevorzugt Vinyltrimethoxysilan, Vinyldimethoxymethylsilan, Vinylmethoxydimethylsilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyldiethoxymethylsilan, Vinylethoxydimethylsilan, Vinyltris-(1-methoxy-isopropoxy)-silan, Methacryloxypropyl-tris(2-methoxyethoxy)silan, 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan, 3-Mercaptopropyldimethoxymethylsilan, 3-Mercaptopropylmethoxydimethylsilan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropylmethyldimethoxysilan und Methacryloxymethyltrimethoxysilan sowie deren Gemische, insbesondere Gemische von 2 oder mehreren Silanen aus der Gruppe umfassend Vinyltrimethoxysilan, Vinyldimethoxymethylsilan, Vinylmethoxydimethylsilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyldiethoxymethylsilan, Vinylethoxydimethylsilan, 3-Mercaptopropyl-trimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan. Der Anteil an Silancomonomeren b) beträgt 0.02 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0.05 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0.05 bis 2 Gew.-%, am meisten bevorzugt 0.1 bis 1.8 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomere a) und b).

[0018] Die Polymerisation erfolgt in bekannter Weise, vorzugsweise durch Substanzpolymerisation, Suspensionspolymerisation oder durch Polymerisation in organischen Lösungsmitteln, besonders bevorzugt in alkoholischer Lösung. Geeignete Lösungsmittel und Regler sind beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol. Die Polymerisation wird unter Rückfluß bei einer Temperatur von 55°C bis 100°C durchgeführt und durch Zugabe gängiger Initiatoren radikalisch initiiert. Beispiele für gängige Initiatoren sind Percarbonate wie Cyclohexylperoxydicarbonat oder Perester wie t-Butylperoxydecanoat oder t-Butylperpivalat. Die Einstellung des Molekulargewichts kann in bekannter Weise durch Zugabe von Regler, durch den Lösungsmittelgehalt, durch Variation der Initiatorkonzentration und durch Variation der Temperatur erfolgen.

[0019] Vorzugsweise werden die Comonomeren a) und die Silancomonomeren b) als Gemisch zu 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomeren a) und b), vorgelegt, und der Rest des Gemisches während der Polymerisation so zudosiert, dass das Verhältnis der Comonomere a) und der Silancomonomere b) zu jedem Zeitpunkt der Polymerisation annähernd konstant bleibt und ein homogenes Polymerisat resultiert. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden Mischungen von zwei oder mehreren Silancomonomeren b) mit den Comonomeren a) teilweise vorgelegt und der Rest zudosiert. Nach Abschluß der Polymerisation wird das Lösungsmittel sowie gegebenenfalls überschüssiges Monomer und Regler abdestilliert.

[0020] Die Verseifung der silanisierten Copolymeren zu silanhaltigen Polyvinylalkoholen erfolgt in an sich bekannter Weise, zum Beispiel nach dem Band- oder Kneterverfahren, im Alkalischen oder Säuren unter Zugabe von Säure oder Base. Vorzugsweise wird das silanierte Festharz in Alkohol, beispielsweise Methanol, unter Einstellen eines Feststoffgehalts von 15 bis 70 Gew.-% aufgenommen. Bevorzugt wird die Hydrolyse im Basischen durchgeführt, beispielsweise durch Zugabe von NaOH, KOH oder NaOCH<sub>3</sub>. Die Base wird im allgemeinen in einer Menge von 1 bis 5 Mol-% pro Mol Ester-Einheiten eingesetzt. Die Hydrolyse wird bei Temperaturen von 30°C bis 70°C durchgeführt. Nach Abschluß der Hydrolyse wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Polyvinylalkohol wird als Pulver erhalten. Der silanhaltige Polyvinylalkohol kann aber auch durch eine sukzessive Zugabe von Wasser, während das Lösungsmittel abdestilliert wird, als wäßrige Lösung gewonnen werden.

[0021] Die teil- oder vollverseiften, silanisierten Vinylesterpolymerisate haben vorzugsweise einen Hydrolysegrad von 50 Mol-% bis 99.99 Mol-%, besonders bevorzugt von 70 Mol-% bis 99 Mol-%, am meisten bevorzugt von  $\geq 96$  Mol-%. Als vollverseift bezeichnet man dabei solche Polymerisate, deren Hydrolysegrad  $\geq 96$  Mol-% ist. Als teilverseifte Polyvinylalkohole sind solche zu verstehen, mit einem Hydrolysegrad  $\geq 50$  Mol-% und  $< 96$  Mol-%.

[0022] Bevorzugt werden teil- oder vollverseifte Vinylesterpolymerisate, welche neben Vinylacetat und Vinylalkohol noch Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan oder 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan enthalten. Besonders bevorzugt ist auch die Kombination von Vinyltrimethoxy- oder Vinyltriethoxysilan mit 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan. Die Viskosität des silanhaltigen Polyvinylalkohols (DIN 53015, Methode nach Höppler; 4%-ige Lösung in Wasser) beträgt 1 bis 30 mPas, vorzugsweise 1 bis 6 mPas, und dient als Maß für das Molekulargewicht und für den Polymerisationsgrad der teil- oder vollverseiften, silanisierten Vinylesterpolymerisate.

[0023] Zur Acetalisierung werden die teil- oder vollverseiften Polyvinylacetate mit Alkoxysilan- und/oder freien Silanolgruppen vorzugsweise in wässrigem Medium aufgenommen. Üblicherweise wird ein Festgehalt der wässrigen Lösung von 5 bis 30 Gew.-% eingestellt. Die Acetalisierung erfolgt in Gegenwart von sauren Katalysatoren wie Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Phosphorsäure. Vorzugsweise wird durch Zugabe von 20%-iger Salzsäure der pH-Wert der Lösung auf Werte  $< 1$  eingestellt. Nach Zugabe des Katalysators wird die Lösung auf vorzugsweise -10°C bis +30°C abgekühlt. Dabei gilt: Je niedriger das Molekulargewicht des eingesetzten Silan-modifizierten Polyvinylalkohols, umso geringer wird die Fälltemperatur gewählt. Die Acetalisierungsreaktion wird durch Zugabe des/der Aldehyds(e) gestartet.

[0024] Bevorzugte Aldehyde aus der Gruppe der aliphatischen Aldehyde mit 1 bis 15 C-Atomen sind Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd und am meisten bevorzugt Butyraldehyd oder eine Mischung aus Butyr- und Acetaldehyd. Als aromatische Aldehyde können beispielsweise Benzaldehyd oder dessen Derivate verwendet werden. Die Zugabemenge an Aldehyd richtet sich dabei nach dem erwünschten Acetalisierungsgrad. Da die Acetalisierung mit fast vollständigem Umsatz abläuft, kann die Zugabemenge durch einfache stöchiometrische Rechnung bestimmt werden. Die Acetalisierung wird nach Abschluß der Zugabe des Aldehyds durch Erwärmen des Ansatzes auf 20°C bis 60°C und mehrstündiges Rühren, vorzugsweise 1 bis 6 Stunden vervollständigt, und das pulverförmige Reaktionsprodukt durch Filtration und nachgeschaltetem Waschschrift isoliert. Zur Stabilisierung können ferner Alkalien zugesetzt werden. Während der Fällung und der Nachbehandlung kann mit Emulgatoren gearbeitet werden, um die wässrige Suspension des silanhaltigen Polyvinylacetals zu stabilisieren.

[0025] Zur Stabilisierung der wässrigen Suspension des Silan-modifizierten Polyvinylacetals können anionische, zwiterionische, kationische und nichtionische Emulgatoren sowie Schutzkolloide verwendet werden. Bevorzugt werden zwiterionische oder anionische Emulgatoren eingesetzt, gegebenenfalls auch in Mischungen. Als nichtionische Emulgatoren werden bevorzugt Kondensationsprodukte von Ethylenoxid oder Propylenoxid mit linearen oder verzweigten

Alkoholen mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkylphenolen oder linearen oder verzweigten Carbonsäuren von 8 bis 18 Kohlenstoffatomen eingesetzt, sowie Blockcopolymere von Ethylenoxid und Propylenoxid eingesetzt. Geeignete anionische Emulgatoren sind beispielsweise Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfate, sowie Sulfate oder Phosphate von Kondensationsprodukten des Ethylenoxides mit linearen oder verzweigten Alkylalkoholen und mit 2 bis 25 EO-Einheiten, Alkylphenolen, und Mono- oder Diester der Sulfobernsteinsäure. Geeignete zwitterionische Emulgatoren sind beispielsweise Alkyldimethylaminooxide, wobei die Alkylkette 6 bis 16 C-Atome besitzt. Als kationische Emulgatoren können z. B. Tetraalkylammoniumhalogenide, wie  $C_6-C_{16}$ -Alkyltrimethylammoniumbromid verwendet werden. Ebenso können Trialkylamine mit einem längeren ( $\geq 5$  C-Atome) und zwei kürzeren Kohlenwasserstoffresten ( $< 5$  C-Atome) eingesetzt werden, die im Zuge der Acetalisierung, die unter stark sauren Bedingungen abläuft, in protonierter Form vorliegen und als Emulgator wirken können. Die Emulgatormenge beträgt 0.01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des silanmodifizierten Polyvinylacetals in der Mutterlauge. Bevorzugt ist eine Menge von 0.01 bis 2 Gew.-% an Emulgator, besonders bevorzugt ist eine Menge von 0.01 bis 1 Gew.-% Emulgator bezogen auf das silanmodifizierte Polyvinylacetal.

[0026] Die Silan-modifizierten Polyvinylacetale besitzen einen Acetalisierungsgrad von 1 bis 80 Mol-%, vorzugsweise 45 bis 80 Mol-%. Die Viskosität der Silan-modifizierten Polyvinylacetale (DIN 53015; Methode nach Höppler, 10%-ige Lösung in Ethanol) beträgt 4 mPas bis 1200 mPas, vorzugsweise 4 bis 60 mPas. Der Polymerisationsgrad beträgt vorzugsweise mindestens 130. Die ethanolischen Lösungen des Silan-modifizierten Polyvinylacetals können durch gezielte Vernetzung der Silanolgruppen (mit Vernetzungskatalysatoren, die dem Fachmann bekannt sind) in einen – je nach Silangehalt mehr oder weniger ausgeprägten – Gelzustand (mit einer Viskosität deutlich größer als 1200 mPas) überführt werden. Die an meisten bevorzugten Silanmodifizierten Polyvinylacetale besitzen einen Acetalisierungsgrad von 45 bis 80 Mol-% und einen Silangehalt von 0.1 bis 1.8 Gew.-%, oder einen Acetalisierungsgrad von 45 bis 80 Mol-% und einen Silangehalt von 1.0 bis 20 Gew.-%. Letztere eignen sich aufgrund des hohen Gehalts an freien Silanolgruppen als vernetzbare Polyvinylacetale, in Kombination mit den für Silanolgruppen üblichen Vernetzungskatalysatoren. Besonders bevorzugt werden auch Polyvinylacetale, welche neben Vinylalkohol-, Silan- und Acetaleinheiten noch carboxyl- und/oder sulfonatfunktionelle Comonomereinheiten, jeweils in den vorher genannten Mengen, enthalten.

[0027] Mit der erfindungsgemäßen Verfahrensweise werden modifizierte Polyvinylacetale zugänglich, welche gegenüber den bisher bekannten Polyvinylacetalen eine deutlich bessere Haftung auf kritischen Substraten besitzen, so dass auf die Zugabe von Haftvermittlern verzichtet werden kann. Insbesondere die Metall- und die Glashaftung werden stark verbessert. Der haftungsverbessernde Effekt stellt sich dabei bei den Polyvinylacetalen schon bei einem sehr niedrigen Gehalt an Silangruppen ein. Außerdem sind wässrige Lösungen derartiger copolymerer Polyvinylalkohole, die Alkoxy-silan- und/oder freie Silanolgruppen entlang der Kette tragen, bei Raumtemperatur deutlich stabiler als Lösungen unmodifizierter Polyvinylalkohole. So sind beispielsweise die wässrigen Lösungen von modifizierten Polyvinylalkoholen, die aus silaniserten Festharzen mit einem Gehalt an silanfunktionellen Comonomereinheiten von 0.1 bis 1.8 Gew.-% hergestellt werden, bei Raumtemperatur unbegrenzt lagerfähig, das heißt sie zeigen nicht die für höherverseifte Polyvinylalkohole charakteristische Eindickung, wie sie bei den unmodifizierten Polyvinylalkoholen anzutreffen ist. Bemerkenswert und überraschend ist auch die Tatsache, dass die wässrigen, neutralen Lösungen der silanhaltigen Polyvinylalkohole, die aus den silaniserten Festharzen mit einem Gehalt an silanfunktionellen Comonomereinheiten von 0.1 bis 1.8 Gew.-% hergestellt wurden, keinen nennenswerten Aufbau der Viskosität durch Kondensation der freien Silanolgruppen zeigen.

[0028] Wie eingangs erwähnt, besteht vor allem in der Druckfarbenindustrie Bedarf an Bindemitteln mit möglichst guter Haftung auf flexiblen Folien unterschiedlicher Polymere, um damit Druckfarben zur Verfügung stellen zu können, die nach dem Applizieren sehr fest mit dem Substrat verbunden sind und damit nur sehr schwer vom bedruckten Substrat abzulösen sind. Aufgrund der hervorragenden Haftung der Silan-modifizierten Polyvinylacetale, insbesondere Polyvinylbutyrale oder gemischte Polyvinylacetale, eignen sich diese insbesondere zur Verwendung in Druckfarbenzusammensetzungen.

[0029] Geeignete Druckfarbenformulierungen sind dem Fachmann bekannt und enthalten im allgemeinen 5 bis 20 Gew.-% Pigmentanteil, beispielsweise Diazo- oder Phthalocyanin-Pigmente, 5 bis 15 Gew.-% Polyvinylacetal-Bindemittel und Lösungsmittel, beispielsweise Alkohole wie Ethanol oder Ester wie Ethylacetat. Gegebenenfalls können noch weitere Zusatzstoffe wie Verzögerer, Weichmacher und andere Additive, wie beispielsweise Füllstoffe oder Wachse, enthalten sein. Haftvermittler sind nicht mehr zwingend erforderlich.

[0030] Auch für Verbundsicherheitsglas und Glasverbunde, Hochsicherheitsglas oder Scheibenfolien sind die Silan-modifizierten Polyvinylacetale sehr gut geeignet, da neben einer nochmals verbesserten Haftung auf Glas auch eine höhere Reissfestigkeit erzielt werden kann. Der Einsatz anderer Polymerfolien bei diesen Anwendungen, wie PET-Folien, ist ebenfalls zu empfehlen, da die Silan-modifizierten Polyvinylacetale und die daraus hergestellte Folien neben der Glasoberfläche auch auf der Oberfläche dieser anderen Polymerfolien sehr gut haften, so dass die Zugabe von Haftvermittlern überflüssig wird. Daneben kann auch eine gewünschte Oberflächenrauigkeit durch Variation des Silangehalts und gegebenenfalls Vernetzung der Silanolgruppen eingestellt werden.

[0031] Des weiteren dienen wasserlösliche, teilsacetalisierte silanhaltige Polyvinylacetale, die auch ionische Gruppen wie Carboxylat oder Sulfonat-Gruppen enthalten können, als Schutzkolloid, beispielsweise für wässrige Dispersionen und bei der Polymerisation in wässrigem Medium, und bei der Herstellung von in Wasser redispersierbaren Dispersionspulvern. Bevorzugt werden dabei silanhaltige und wasserlösliche (Löslichkeit von mehr als 10 g/l in Wasser unter Normalbedingungen) Polyvinylacetale mit einem Acetalisierungsgrad von 1 bis 20 Mol-%, insbesondere 3 bis 16 Mol-%. Bei Anstrichdispersionen auf Basis von Polymerdispersionen, welche mit den Silan-modifizierten Polyvinylacetalen stabilisiert sind, kann dadurch die Nassabriebsbeständigkeit gegenüber Polymerdispersionen mit herkömmlichen Schutzkolloiden erheblich verbessert werden, da durch die Silan-modifizierten Polyvinylacetale auch die Pigmentbindung, sowohl in carbonatreichen als auch silikatreichen Formulierungen, verbessert wird.

[0032] Die Silan-modifizierten Polyvinylacetale können ferner in Lacken auf wässriger Basis Verwendung finden. Ein höherer Gehalt an Silan führt bei den Silan-modifizierten Polyvinylacetalen dazu, dass diese, beispielsweise durch

Feuchtigkeit oder durch Zugabe von Katalysatoren, vernetzt werden können. Dadurch ergeben sich weitere Einsatzgebiete, wie die in Pulverlacken. Weitere Einsatzgebiete der Silan-modifizierten Polyvinylacetale sind die Verwendung als Bindemittel in Korrosionsschutzmitteln, wobei als Vorteile die bessere Haftung zu nennen ist. Weiter sind die modifizierten Polyvinylacetale auch als Bindemittel in der Keramikindustrie, speziell als Binder für keramische Grünkörper, geeignet. Zu nennen ist auch der Einsatz als Bindemittel für Keramikpulver und Metallpulver im Spritzguß (powder injection molding) und als Bindemittel für die Innenbeschichtung von Dosen. In allen Fällen zeigen die Silanmodifizierten Polyvinylacetale eine erheblich bessere Haftung als die im Stand der Technik bekannten Polyvinylacetale.

[0033] Die nachfolgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung, ohne diese in irgendeiner Weise einzuschränken:

#### Herstellung des silanisierten Festharzes

##### Beispiel 1

[0034] In einem 120 Liter Rührkessel (drucklos), mit Rückflußkühler, Dosiereinrichtungen und einem Ankerrührer, wurden 18.44 kg Methanol, 6.38 kg Vinylacetat (VAc), 12.89 g Vinyltrimethoxysilan (Wacker XL10) und 28.77 g PPV (t-Butylperpivalat – 75%-ig in Aliphaten; Halbwertszeit = 1 h bei 74°C) vorgelegt. Der Kessel wurde auf 60°C aufgeheizt. Bei Erreichen von leichtem Rückfluß startete die Initiator dosierung (523 g PPV + 2.70 kg Methanol). Die erste Stunde wurde die Initiator dosierung mit 140 g/h dosiert. Nach 1 Stunde Anpolymerisation startete anschließend die Vinylacetat dosierung (32.29 kg VAc mit 65.23 g Vinyltrimethoxysilan) über eine Zeit von 360 Minuten. Gleichzeitig wurde die Initiator dosierung auf 461 g/h erhöht. Die Gesamtdosierzeit der Initiator dosierung betrug 410 Minuten. Nach der Initiator dosierung lief der Ansatz noch 120 Minuten auf Temperatur. Nach dieser Nachreaktionszeit wurde der Kessel aufgeheizt zur Destillation, dabei wurde alle 30 Minuten frisches Methanol in den Kessel gegeben, das der abdestillierten Menge entsprach (Entmonomerisierung).

##### Festharzanalysen

[0035] Festgehalt (FG): 70.91% (methanolische Lösung); reines Festharz: Viskosität (Höppler 10%-ig in Ethylacetat): 1.97 mPas; Säurezahl SZ (Methanol) 3.37 mg KOH/g; Restvinylacetat: 75 ppm; Mw (aus GPC, Elutionsmittel THF; Polystyrol-Standards): 34000 g/mol; Mn: 13000 g/mol; Dispersität Mw/Mn: 2.6

##### Beispiel 2

[0036] In einem 120 Liter Rührkessel (drucklos), mit Rückflußkühler, Dosiereinrichtungen und einem Ankerrührer, wurden 18.38 kg Methanol, 6.36 kg Vinylacetat, 38.95 g Vinyltriethoxysilan (Wacker GF 56) und 28.68 g t-Butylperpivalat (PPV) vorgelegt. Der Kessel wurde auf 60°C aufgeheizt. Bei Erreichen von leichtem Rückfluß startete die Initiator dosierung (521.4 g PPV + 2.69 kg Methanol). Die erste Stunde wurde die Initiator dosierung mit 140 g/h dosiert. Nach 1 Stunde Anpolymerisation startete anschließend die Vinylacetat dosierung (32.19 kg VAc mit 197.1 g Vinyltriethoxysilan) über eine Zeit von 360 Minuten. Gleichzeitig wurde die Initiator dosierung auf 461 g/h erhöht. Die Gesamtdosierzeit der Initiator dosierung betrug 410 Minuten. Nach der Initiator dosierung lief der Ansatz noch 120 Minuten auf Temperatur. Nach dieser Nachreaktionszeit wurde der Kessel aufgeheizt zur Destillation, dabei wurde alle 30 Minuten frisches Methanol in den Kessel gegeben, das der abdestillierten Menge entsprach.

##### Festharzanalysen

[0037] FG: 64.7% (methanolische Lösung); reines Festharz: Viskosität (Höppler, 10%-ig in Ethylacetat): 1.45 mPas; SZ (Methanol) 3.93 mg KOH/g; Restvinylacetat: 1200 ppm; Mw (aus GPC, Elutionsmittel THF; Polystyrol-Standards): 20600 g/mol; Mn: 8900 g/mol; Dispersität Mw/Mn: 2.3

##### Beispiel 3

[0038] In einem 120 Liter Rührkessel (drucklos), mit Rückflußkühler, Dosiereinrichtungen und einem Ankerrührer, wurden 18.36 kg Methanol, 6.35 kg Vinylacetat, 25.94 g Vinyltriethoxysilan (Wacker GF 56), 26.48 g Mercaptopropyltrimethoxysilan (Wacker GF 70) und 28.65 g PPV vorgelegt. Der Kessel wurde auf ca. 60°C aufgeheizt. Bei Erreichen von leichtem Rückfluß startete die Initiator dosierung (520.8 g PPV + 2.69 kg Methanol). Die erste Stunde wurde die Initiator dosierung mit 140 g/h dosiert. Nach 1 Stunde Anpolymerisation startete anschließend die Vinylacetat dosierung (32.16 kg VAc mit 131.25 g Vinyltriethoxysilan, und 134.0 g Mercaptopropyltrimethoxysilan) über eine Zeit von 360 Minuten. Gleichzeitig wurde die Initiator dosierung auf 461 g/h erhöht. Die Gesamtdosierzeit der Initiator dosierung betrug 410 Minuten. Nach der Initiator dosierung lief der Ansatz noch 120 min auf Temperatur. Nach dieser Nachreaktionszeit wurde der Kessel aufgeheizt zur Destillation, dabei wurde alle 30 Minuten frisches Methanol in den Kessel gegeben, das der abdestillierten Menge entsprach (Entmonomerisierung).

##### Festharzanalysen

[0039] FG: 67.9% (methanolische Lösung); reines Festharz: Viskosität (Höppler, 10%-ig in Ethylacetat): 1.80 mPas; SZ (Methanol) 7.29 mg KOH/g



## Vergleichsbeispiel 1

[0040] Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen mit dem Unterschied, dass kein Silan vorgelegt worden ist.

[0041] In einem 120 Liter Rührkessel (drucklos), mit Rückflußkühler, Dosiereinrichtungen und einem Ankerrührer, wurden 18.44 kg Methanol, 6.38 kg Vinylacetat und 28.77 g PPV vorgelegt. Der Kessel wurde auf 60°C aufgeheizt. Bei Erreichen von leichtem Rückfluß startete die Initiator dosierung (523 g PPV + 2.70 kg Methanol). Die erste Stunde wurde die Initiator dosierung mit 140 g/h dosiert. Nach 1 Stunde Anpolymerisation startete anschließend die Vinylacetat dosierung (32.29 kg VAc mit 78.91 g Vinyltrimethoxysilan) über eine Zeit von 360 Minuten. Das gesamte Silan wurde also zudosiert, es befand sich kein Silan in der Vorlage. Gleichzeitig wurde die Initiator dosierung auf 461 g/h erhöht. Die Gesamtdosierzeit der Initiator dosierung betrug 410 Minuten. Nach der Initiator dosierung lief der Ansatz noch 120 Minuten auf Temperatur. Nach dieser Nachreaktionszeit wurde der Kessel aufgeheizt zur Destillation, dabei wurde alle 30 Minuten frisches Methanol in den Kessel gegeben, das der abdestillierten Menge entsprach (Entmonomerisierung).

## Festharzanalysen

[0042] FG: 69.0% (methanolische Lösung); reines Festharz: 1.92 mPas; SZ (Methanol) 3.92 mg KOH/g; Mw (aus GPC, Elutionsmittel THF; Polystyrol-Standards): 32400 g/mol; Mn: 12400 g/mol; Dispersität Mw/Mn: 2.6

## Verseifung des silanisierten Festharzes

## Beispiel 4

[0043] In einem 120 Liter Rührkessel (drucklos), mit Rückflußkühler, Dosiereinrichtungen und einem Ankerrührer, wurden 16 kg einer 70%-igen Lösung des silanisierten Festharzes aus Beispiel 3 in Methanol vorgelegt und auf einen Festgehalt von 30 Gew.-% mit Methanol verdünnt. Diese Lösung wurde dann auf 55°C aufgeheizt. Anschließend wurden 120 ml 45%-ige methanolische Natronlauge schnell zugegeben. 2 Stunden nach dem Gelpunkt wurde mit konz. Essigsäure auf einen pH von 7 eingestellt. Um den gefällten silanhaltigen Polyvinylalkohol (PVAL) als wässrige Lösung zu erhalten, wurde die Suspension aufgeheizt zum Destillieren und das Destillat wurde sukzessive durch Wasser ersetzt. Dieser Vorgang wurde wiederholt, bis das gesamte Methanol durch Wasser ersetzt worden war.

## Wässrige PVAL-Lösung; Analysen

[0044] FG: 20.5%; SZ: 1.12 mg KOH/g; pH (4%-ig in Wasser): 5.8; VZ: 42.2 mg KOH/g; Viskosität (Höppler, 4%-ig in Wasser, DIN 53015): 2.92 mPas

## Beispiel 5

[0045] In einem 120 Liter Rührkessel (drucklos), mit Rückflußkühler, Dosiereinrichtungen und einem Ankerrührer, wurden 16 kg einer 70%-igen Lösung eines Copolymers bestehend aus 99.5 Gew.-% Vinylacetat und 0.5 Gew.-% Vinyltriethoxysilan (hergestellt analog Beispiel 1) in Methanol vorgelegt und auf einen Festgehalt von 30% mit Methanol verdünnt. Diese Lösung wurde dann auf 35°C aufgeheizt. Anschließend wurden 88 ml 45%-ige methanolische Natronlauge schnell zugegeben. 10 min nach dem Gelpunkt wurde mit konz. Essigsäure auf einen pH von 7 eingestellt. Um den gefällten silanhaltigen PVAL als wässrige Lösung zu erhalten, wurde die Suspension aufgeheizt zum Destillieren und das Destillat durch Wasser ersetzt. Dieser Vorgang wurde wiederholt, bis das gesamte Methanol durch Wasser ersetzt worden war.

## Wässrige PVAL-Lösung; Analysen

[0046] FG: 19.46%; SZ: 2.24 mg KOH/g; pH (4%-ig in Wasser): 5.6; VZ: 135.6 mg KOH/g; Viskosität (Höppler, 4%-ig in Wasser, DIN 53015): 4.07 mPas

[0047] Acetalisierung des verseiften, Silan-haltigen Vinylacetat-Copolymerisats

## Beispiel 6

[0048] In einem 6 Liter Glasreaktor wurden 2788 ml dest. Wasser, 826 ml 20%-ige HCl und 1172 ml einer 23.1%-igen wässrigen Lösung eines Polyvinylalkohols – VZ 9.7 mg KOH/g, Viskosität 2.26 mPas (DIN 53015; Methode nach Höppler; 4%-ige wässrige Lösung), hergestellt durch Verseifen eines silanhaltigen PVAc-Festharzes mit 0.2 Gew.-% Vinyltriethoxysilan (bezogen auf Gesamtgewicht Polymer; hergestellt nach Beispiel 1) – vorgelegt. Die Vorlage wurde unter Rühren innerhalb einer Stunde auf +5°C abgekühlt. Anschließend wurden in einem Zeitraum von 5 Minuten 100 ml Acetaldehyd, vorgekühlt auf –4°C, zugegeben. Die Reaktorinnentemperatur stieg dabei auf +7°C an. Innerhalb kürzester Zeit wurde wieder auf +5°C abgekühlt und bei dieser Temperatur 20 Minuten gerührt. Danach wurden im selben Zeitraum von 5 Minuten 128 ml Butyraldehyd, vorgekühlt auf –4°C, zugegeben. Die Innentemperatur stieg dabei kurzzeitig auf 6.5°C an. Fünf bis sieben Minuten nach Zugabe des Butyraldehyds wurde der zunächst klare Ansatz milchig trüb, und bereits 10 Minuten später fiel das Produkt aus. Nach 40 Minuten Reaktionszeit bei +5°C wurde die Temperatur über einen Zeitraum von 3.5 Stunden auf 25°C erhöht und diese Temperatur für weitere 2 Stunden gehalten. Daraufhin wurde das Produkt abgesaugt und solange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis das Filtrat neutral reagierte. Anschließend erfolgte die Trocknung bis zu einem Festgehalt von mindestens 98%, zunächst bei 22°C, dann bei 35°C im Vakuum.

[0049] Es wurde ein Silan-modifiziertes Polyvinylbutyral mit 13.4 Gew.-% Vinylalkohol-Einheiten erhalten. Der Vinylacetat-Gehalt belief sich auf 1.1 Gew.-%. Die Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 10%-ige ethanolische Lösung) betrug 17.4 mPas. Silicium-Gehalt: 0.06 Gew.-%. Das Silan-modifizierte Polyvinylacetal hatte eine Tg von 87°C, und dessen 10%-ige, ethanolische Lösung war einphasig und transparent.

5

## Vergleichsbeispiel 2

[0050] Es wurde analog Beispiel 6 vorgegangen mit dem Unterschied, dass anstelle des silaniserten Festharzes aus Beispiel 1 das Produkt aus Vergleichsbeispiel 1 eingesetzt worden ist. Es wurde ein Silan-modifiziertes Polyvinylbutyral mit 12.6 Gew.-% Vinylalkohol-Einheiten erhalten. Der Vinylacetat-Gehalt belief sich auf 1.0 Gew.-%. Eine 10%-ige Lösung in Ethanol dieses Polyvinylacetals war zweiphasig, sehr gelartig (viele Gelkörper, wie Sand) und eine Phase (oben) war merklich trüb, die andere Phase (unten) war vollkommen trüb! Die Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 10%-ige ethanolische Lösung) konnte deshalb nicht bestimmt werden. Das Polyvinylacetal hatte eine Tg von 87.5°C. Silicium-Gehalt: 0.06 Gew.-%.

15

## Beispiel 7

[0051] In einem 6 Liter Glasreaktor wurden 2630 ml dest. Wasser, 1114 ml 20%-ige HCl und 1212 ml einer 19.3%-igen wässrigen Lösung eines Polyvinylalkohols – VZ 77.3 mg KOH/g, Viskosität 2.13 mPas (DIN 53015; Methode nach Höppler; 4%-ige wässrige Lösung), hergestellt durch Verseifen eines silanhaltigen PVAc-Festharzes mit 0.6 Gew.-% Vinyltriethoxysilan (bezogen auf Gesamtgewicht Polymer; hergestellt nach Beispiel 2) – vorgelegt. Die Vorlage wurde unter Rühren innerhalb einer Stunde auf –2°C abgekühlt und anschließend innerhalb eines Zeitraumes von 5 Minuten 190 ml Butyraldehyd, vorgekühlt auf –4°C, zugegeben. Die Reaktorinnentemperatur stieg dabei auf –0.5°C an. Innerhalb kürzester Zeit wurde wieder auf –2°C abgekühlt. 3 Minuten nach Zugabe des Butyraldehyds wurde der bis dahin klare Ansatz milchig trüb und bereits 5 Minuten später fiel das Produkt aus. Nach 40 Minuten Reaktionszeit bei –2°C wurde die Temperatur über einen Zeitraum von 3.5 Stunden auf 25°C erhöht und diese Temperatur für weitere 2 Stunden gehalten. Daraufhin wurde das Produkt abgesaugt und solange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis das Filtrat neutral reagierte. Anschließend erfolgte die Trocknung bis zu einem Festgehalt von mindestens 98 Gew.-%, zunächst bei 22°C, dann bei 35°C im Vakuum. Es wurde ein Silan-modifiziertes Polyvinylbutyral mit 15.9 Gew.-% Vinylalkohol-Einheiten erhalten. Der Vinylacetat-Gehalt belief sich auf 6.0 Gew.-%. Die Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 10%-ige ethanolische Lösung) betrug 12.2 mPas. Der Silicium-Gehalt wurde zu 0.10 Gew.-% ermittelt.

30

## Beispiel 8

[0052] Es wurde analog Beispiel 7 vorgegangen mit dem Unterschied, dass ein carboxylfunktioneller, silanisierter Polyvinylalkohol eingesetzt wurde.

[0053] Der Polyvinylalkohol wurde durch Verseifen analog Beispiel 4 aus einem Silan- und Carboxylgruppen-haltigen PVAc-Festharz mit 0.6 Gew.-% Vinyltriethoxysilan und 0.2 Gew.-% Acrylsäure (bezogen auf Gesamtgewicht Polymer) hergestellt. Die Synthese erfolgte analog Beispiel 1, das heißt jeweils 16 Gew.-% des Silans, der Acrylsäure und des Vinylacetats wurden vorgelegt und der restliche Teil des Silans und der Acrylsäure wurden jeweils mit dem restlichen Vinylacetat zudosiert. Das Verhältnis des Silans und der Acrylsäure zu Vinylacetat blieb zu jedem Zeitpunkt der Polymerisation konstant. Dadurch resultierte ein homogenes Copolymerisat.

[0054] Es wurde ein modifiziertes Polyvinylbutyral mit 15.4 Gew.-% Vinylalkohol-Einheiten erhalten. Der Vinylacetat-Gehalt war 5.9 Gew.-%. Die Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 10%-ige ethanolische Lösung) betrug 25.2 mPas. Der Si-Gehalt wurde zu 0.10 Gew.-% ermittelt.

45

## Beispiel 9

[0055] In einem 6 Liter Glasreaktor wurden 2600 ml dest. Wasser, 1114 ml 20%-ige HCl und 1267 ml einer 18.5%-igen wässrigen Lösung eines Polyvinylalkohols (hergestellt nach Beispiel 5) – VZ 135.6 mg KOH/g, Viskosität 4.07 mPas (DIN 53015; Methode nach Höppler; 4%-ige wässrige Lösung), hergestellt durch Verseifen eines silanhaltigen PVAc-Festharzes mit 0.5 Gew.-% Vinyltriethoxysilan (bezogen auf Gesamtgewicht Polymer) – vorgelegt. Die Vorlage wurde unter Rühren innerhalb einer Stunde auf 0°C abgekühlt und anschließend innerhalb eines Zeitraumes von 5 Minuten 190 ml Butyraldehyd, vorgekühlt auf –4°C, zugegeben. Die Reaktorinnentemperatur stieg dabei auf 1.1°C an. Innerhalb kürzester Zeit wurde wieder auf 0°C abgekühlt. Circa 3 Minuten nach Zugabe des Butyraldehyds wurde der bis dahin klare Ansatz milchig trüb und bereits 5 Minuten später fiel das Produkt aus. Nach 40 Minuten Reaktionszeit bei 0°C wurde die Temperatur über einen Zeitraum von 3.5 Stunden auf 25°C erhöht und diese Temperatur für weitere 2 Stunden gehalten. Daraufhin wurde das Produkt abgesaugt und solange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis das Filtrat neutral reagierte. Anschließend erfolgte die Trocknung bis zu einem Festgehalt von mindestens 98%, zunächst bei 22°C, dann bei 35°C im Vakuum. Es wurde ein modifiziertes Polyvinylbutyral mit 12.9 Gew.-% Vinylalkohol-Einheiten erhalten. Das Polymer besaß einen Vinylacetat-Gehalt von 10.75 Gew.-%. Die Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 10%-ige ethanolische Lösung) betrug 181.4 mPas.

55

60

## Beispiel 10

[0056] Es wurde analog Beispiel 8 vorgegangen mit dem Unterschied, dass der zur Acetalisierung verwendete Polyvinylalkohol (hergestellt nach Beispiel 4) – VZ 42.2 mg KOH/g, Viskosität 2.92 mPas (DIN 53015; Methode nach Höppler; 4%-ige wässrige Lösung), hergestellt durch Verseifen eines silanhaltigen PVAc-Festharzes mit 0.4 Gew.-% Mercap-

65



topropyltrimethoxysilan und 0.4 Gew.-% Vinyltriethoxysilan (bezogen auf Gesamtgewicht Polymer; hergestellt nach Beispiel 3) längere Zeit bei 10°C gelagert wurde und deshalb vor der Acetalisierung in teilassoziertem Zustand vorlag. [0057] Es wurde ein Silan-modifiziertes Polyvinylbutyral mit 15.71 Gew.-% Vinylalkohol-Einheiten erhalten. Die Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 10%-ige ethanolische Lösung) betrug 24.9 mPas. Silizium-Gehalt: 0.20 Gew.-%.

#### Vergleichsbeispiel 3

[0058] Es wurde analog Beispiel 8 vorgegangen mit dem Unterschied, daß zur Acetalisierung als Polyvinylalkohol eine 20%-ige wässrige Lösung eines vollverseiften Vinylacetat-Homopolymers mit einem Restgehalt an Vinylacetat-Einheiten von 2 Gew.-% und einer Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 4%-ige wässrige Lösung) von 3.0 mPas in den genannten Mengen vorgelegt wurde. Die Acetalisierung wurde mit 100 ml Acetaldehyd und 128 ml Butyraldehyd durchgeführt.

[0059] Es wurde ein Polyvinylbutyral mit 15.8 Gew.-% Vinylalkohol-Einheiten erhalten. Die Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 10%-ige ethanolische Lösung) betrug 25.8 mPas.

#### Vergleichsbeispiel 4

[0060] Es wurde analog Beispiel 7 vorgegangen mit dem Unterschied, dass zur Acetalisierung als Polyvinylalkohol eine 20%-ige wässrige Lösung eines vollverseiften Vinylacetat-Homopolymers mit einem Restgehalt an Vinylacetat-Einheiten von 2 Gew.-% und einer Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 4%-ige wässrige Lösung) von 2.11 mPas vorgelegt wurde.

[0061] Es wurde ein Polyvinylbutyral mit 16.5 Gew.-% Vinylalkohol-Einheiten, 2.0 Gew.-% Vinylacetat-Einheiten erhalten. Die Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 10%-ige ethanolische Lösung) betrug 13.24 mPas.

#### Beispiel 13

##### Verwendung eines Silan-modifizierten Polyvinylacetals als Schutzkolloid

[0062] In einem 19 Liter Druckautoklaven wurden 2.16 kg Wasser, 150.4 g Genapol X 150 (40%-ige wässrige Lösung), 6.92 g Natriumacetat (100%-ig), 139.45 g Mersolat (30.9%-ige wässrige Lösung), 60.16 g Natriumvinylsulfonat (25%-ig) und 752 g Vinylacetat vorgelegt. Mit 10%-iger Ameisensäure wurde auf pH = 5 eingestellt. Ferner wurden 10 ml Trilon B (EDTA; 2%-ige wässrige Lösung) und 31 ml Eisenammonsulfat (1%-ige Lösung) zugegeben. Der Kessel wurde auf 70°C aufgeheizt und es wurden 22 bar Ethylen aufgedrückt. Sobald sich der Reaktor im thermischen Gleichgewicht befand, wurde eine 5.4%-ige Ammoniumpersulfatlösung (APS-Lösung) mit 70 g pro Stunde und eine 4.16%-ige Natriumsulfatlösung mit 85 g pro Stunde eingefahren. Ca. 25 Minuten später wurde begonnen, 6.77 kg Vinylacetat mit einer Rate von 1048 g pro Stunde zu dosieren (Monomerdosierung). Gleichzeitig wurde eine Emulgatordosierung mit einer Dosierleistung von 602 g pro Stunde eingefahren. Die Emulgatordosierung enthielt 2.13 kg Wasser, 778.34 g Genapol X 150 (40%-ige wässrige Lösung), 22.56 g Natriumacetat.

[0063] Als Schutzkolloid wurden 977.63 g einer 10%-igen wässrigen Lösung eines mit Butyraldehyd teilacetalisierten, silanhaltigen, wasserlöslichen Polyvinylacetals (Acetalisierungsgrad 10.2 Mol-%), der durch Verseifen eines silanhaltigen (Polyvinylacetat)-Festharzes bestehend aus 99.4 Gew.-% Vinylacetat und 0.6 Gew.-% Vinyltrimethoxysilan erhalten wurde (Hydrolysegrad 98.3 Mol-%), eingesetzt (Herstellung analog Beispiele 1 und 4). Eine 4%-ige wässrige Lösung des verwendeten Polyvinylacetals hatte eine Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler) von 4.35 mPas.

[0064] Die Gesamtdosierzeit für beide Dosierungen belief sich auf 6.5 Stunden.

[0065] Ca. 15 min nach dem Reaktionsbeginn wurde die APS-Dosierung auf 43.3 g pro Stunde, die Na-Sulfit-Dosierung auf 52.7 g pro Stunde reduziert.

[0066] 30 Minuten nach dem Ende der Vinylacetat- und der Emulgatordosierung wurde eine "GMA-Dosierung" eingefahren. Zusammensetzung der "GMA-Dosierung": 150.4 g Wasser, 11.28 g Genapol X 150, 60.16 g Glycidylmethacrylat (GMA). Die Dosierzeit betrug 30 Minuten (Rate: 444 g pro Stunde). Nach dem Ende der "GMA-Dosierung" wurde die APS- und Na-Sulfitdosierung noch 1 Stunde fortgesetzt. Nach dem Entspannen wurde die Dispersion zur Restmonomerminimierung mit Wasserdampf behandelt ("gestript") und anschließend mit Hydorol W konserviert.

#### Dispersionsanalysen

[0067] Feststoffgehalt: 53.2%, pH-Wert: 5.6; Brookfield-Viskosität 20 (Spindel 1): 214 mPas; MFT: 1°C; K-Wert: 85.2; Ethylengehalt: 6.9%; Dichte: 1.07 g/ml; Siebrückstand 60 µm Sieb: 54 ppm

#### Vergleichsbeispiel 5

##### Herstellung einer Dispersion mit nicht Silanmodifiziertem, teilacetalisiertem Polyvinylbutyral

[0068] Es wurde analog Beispiel 13 verfahren mit dem Unterschied, dass die Emulgatordosierung statt des teilacetalisierten silanhaltigen Polyvinylbutyrals als Schutzkolloid ein – in gleicher Menge vorliegendes – teilacetalisiertes (Acetalisierungsgrad: 10.3 Mol-%) Polyvinylbutyral ohne Silanolgruppen mit einer Viskosität in 4%-iger wässriger Lösung (DIN 53015; Methode nach Höppler) von 4.51 mPas enthielt.

[0069] Feststoffgehalt: 54,1%, pH-Wert: 5,2; Brookfield-Viskosität 20 (Spindel 1): 234 mPas; MFT: 1°C; Ethylengehalt: 6,2%; Dichte: 1,08 g/ml; Siebrückstand 60 µm Sieb: 30 ppm

## Bestimmungsmethoden

## 1. Bestimmung der dynamischen Viskosität einer Lösung von Polyvinylacetalen (Lösungsviskosität)

[0070] 90,00 ± 0,01 g Ethanol und 10,00 ± 0,01 g Polyvinylacetal wurden in einem 250 ml Erlenmeyerkolben mit Schliffstopfen eingewogen und bei 50°C in der Schüttelmaschine vollständig aufgelöst. Anschließend wurde auf 20°C abgekühlt und die dynamische Viskosität (DIN 53-015; Methode nach Höppler) bei 20°C mit einer geeigneten Kugel, z. B. der Kugel 3, bestimmt.

## 2. Bestimmung des Vinylalkohol-Gehalts

[0071] Der Gehalt an Vinylalkohol-Gruppen in den Polyvinylacetalen wurde durch die Acetylierung der Hydroxylgruppen mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin und 4-Dimethylaminopyridin ermittelt.  
 [0072] Dazu wurden 1 g ± 0,001 g Polyvinylacetal in 24 ml Pyridin und 0,04 g 4-Dimethylaminopyridin bei 50°C innerhalb von 2 Stunden gelöst. Die auf 25°C abgekühlte Lösung wurde mit 10 ml einer Mischung aus Pyridin und Essigsäureanhydrid (87/13 Volumenteile) versetzt und 1 Stunde intensiv durchmischt. Daraufhin wurden 30 ml einer Mischung aus Pyridin/Wasser (5/1 Volumenteile) zugesetzt und eine weitere Stunde geschüttelt. Anschließend wurde mit methanolischer 0,5 N KOH auf pH 7 titriert.

## Berechnung

[0073] Gew.-% Vinylalkohol =  $[(100 \times M_w)/2000] \times (\text{ml Blindwert} - \text{ml Probe})$ . Mit  $M_w$  = Mittleres Molekulargewicht pro Repetiereinheit des Polymeren.

## 3. Bestimmung der Viskosität der Polyvinylalkohol-Lösungen

[0074] Die Bestimmung der Viskosität der als Edukte eingesetzten teil- oder vollverseiften silanisierten Festharze erfolgte analog zur Bestimmung der dynamischen Viskosität der Polyvinylacetale; es wurden nur 4%-ige wässrige Lösungen eingesetzt.

## 4. Bestimmung der Haftung

## a) Tesa-Test

[0075] Von der zu untersuchenden Probe (z. B. Polyvinylacetal) wird auf einer (evtl. vorher mit Isopropanol gereinigten) Folie (ggf. Corona-vorbehandelt) ein blasenfreier Film gezogen und getrocknet. Das Polyvinylacetal wird dazu in Ethanol gelöst, wobei sich die Konzentration jeweils nach der Viskosität der Lösung richtet. Für die Prüfung wird der Tesafilm 4105 der Beiersdorf AG mit einer Breite von 15 mm verwendet. Um die Haftfestigkeit zu prüfen, wird auf die getrocknete und mindestens 16 h bei Raumtemperatur gelagerte Folie ein 13 cm langer Streifen aufgeklebt. Durch gleichmäßiges, kräftiges Darüberstreichen mit dem Fingernagel, wobei ein Ende des Tesa-Films festgehalten wird, um eine Abzugslasche zu erhalten, wird der Andruck fixiert. Die zu prüfende Folie sollte sich dabei auf einer harten Unterlage befinden. Der Tesa-Film wird nun an der Lasche in einem Winkel von 45° ruckartig abgezogen. Die getestete Stelle wird daraufhin untersucht, ob und wieviel des Films sich vom Bedruckstoff gelöst hat und am Tesa-Film haftet. Die Prüfung wird an mehreren Stellen, unter gleichen Bedingungen, durchgeführt. Die Benotung erfolgt in Notenstufen von 1 bis 4, wobei 1 die beste, 4 die schlechteste Bewertung ist.

## Die Beurteilung im Einzelnen

- 1 = sehr gute Haftung (keine abgelösten Stellen)
- 2 = an vereinzelt Stellen hat sich die Beschichtung abgelöst
- 3 = an mehreren Stellen hat sich die Beschichtung abgelöst
- 4 = keine Haftung der Beschichtung (vollständig abgelöst)

## b) Bestimmung der Verbundhaftung

[0076] Durch eine instrumentelle Messung der Verbundfestigkeit im Laminat kann man die Haftung eines Lackes oder einer Druckfarbe auf einem Untergrund in Zahlen ausdrücken. Für diese Untersuchung wurde jeder Folientyp gegen sich selbst kaschiert. Wurden die Folien vor dem Applizieren des Lackes coronavorbehandelt, so wurde auch die Laminatfolie der gleichen Vorbehandlung unterzogen. Zur Herstellung der Lamine wird eine Kaschierungswalze mit einem Gewicht von 5 kg benutzt, als Kleber wird ein 2K-PUR System (Liofol UK 3640/Härter UK 6800) der Firma Henkel eingesetzt. Dieses System eignet sich für die Herstellung von Verbundfolien aus PE, PP, PET, PA und h-PVC. Zur Herstellung eines gebrauchsfertigen Klebers wird die erste Komponente Kleber auf 35% verdünnt und anschließend im Verhältnis 50 : 1 mit dem Härter gemischt. Dieser Kleber wird auf die Folie appliziert, 30 s bei Raumtemperatur getrocknet und

# DE 101 40 131 A 1

gegen die mit Lack beschichtete Seite (Beschichtung wie bei Tesa-Test) einer anderen Folie kaschiert, indem man die Rolle 6mal ohne Druck über den Verbund führt. Der Kleber wird 24 h bei einer Temperatur von 60°C ausgehärtet. Der Verbund wird in 15 mm breite Streifen geschnitten und die Haftfestigkeit wird an einem Zugprüfgerät der Fa. Instron gemessen. Je höher der gemessene Wert, umso besser ist die Verbundhaftung. Bei einer sehr guten Verbundhaftung kann es sogar bis zu einem Folienriss kommen. In diesem Fall wird kein quantitativer Wert angegeben.

## 5. Bestimmung der Naßabriebsbeständigkeit bei Dispersionen

### Farbrezeptur 1 (silikatreich)

|                                    |      |
|------------------------------------|------|
| Wasser                             | 300  |
| Celluloseether (Tylose H 6000 YP)  | 6    |
| Dispergiermittel (Dispex N 40)     | 5    |
| Dispergiermittel (Calgon N)        | 5    |
| Natriumhydroxid (10 %-ig)          | 1    |
| Konservierungsmittel (Hydrol W)    | 1    |
| Entschäumer (Aqitan 260)           | 4    |
| Magnesiumsilikat (Talkum N)        | 30   |
| Titandioxid-Pigment (Kronos 2300)  | 250  |
| Aluminiumsilikat gefällt (P 820)   | 50   |
| Aluminiumsilikat (China-Clay B)    | 100  |
| Calciumcarbonat gefällt (Socal P2) | 13   |
| Dolomit (Microdol 1)               | 30   |
| Polymerdispersion (53 %)           | 200  |
| Entschäumer (Aqitan 260)           | 5    |
| Summe der Gewichtsteile            | 1000 |

## Farbrezeptur 2 (carbonatreich)

|    |                                    |      |
|----|------------------------------------|------|
|    | Wasser                             | 423  |
| 5  | Celluloseether (Tylose H6000YP)    | 6    |
|    | Dispergiermittel (Dispex N 40)     | 5    |
|    | Dispergiermittel (Calgon N)        | 5    |
| 10 | Natriumhydroxid (10 %-ig)          | 1    |
|    | Konservierungsmittel (Hydrol W)    | 1    |
|    | Entschäumer (Aqitan 260)           | 4    |
| 15 | Magnesiumsilikat (Talkum N)        | 80   |
|    | Titandioxid-Pigment (Kronos 2300)  | 100  |
|    | Calciumcarbonat (Omyacarb 2 GU)    | 70   |
| 20 | Calciumcarbonat (Omyacarb 5 GU)    | 70   |
|    | Calciumcarbonat gefällt (Socal P2) | 70   |
|    | Dolomit (Microdol 1)               | 50   |
| 25 | Polymerdispersion (53 %)           | 110  |
|    | Entschäumer (Aqitan 260)           | 5    |
| 30 | Summe der Gewichtsteile            | 1000 |

[0077] Mit den Dispersionen aus Beispiel 13 und Vergleichsbeispiel 5 wurden Farben in einer silikatreichen Rezeptur 1 (Silikat/Carbonat = 180/43 Gew.-Teile) und einer carbonatreichen Rezeptur 2 (Carbonat/Silikat = 260/80 Gew.-Teile) hergestellt. Mit der silikatreichen Farbrezeptur 1 und der carbonatreichen Farbrezeptur 2 wurde die Nassabriebsfestigkeit mittels der Vliesmethode (ISO 11998) getestet. Dazu wurde die Abtragung der Beschichtung nach 28 Tagen Lagerung (28d) über den Massenverlust der Farbfilms bestimmt. Aus der Farbdichte, der geschuerten Flächen und dem Massenverlust der Farbfilms wurde dann der Farbabtrag in  $\mu\text{m}$  errechnet.

## Anwendungstechnische Ergebnisse

[0078] Zur Untersuchung der Haftung wurde der Tesa-Test und die Bestimmung der Verbundhaftung mit folgenden handelsüblichen Folien durchgeführt:  
 DuPont PET Melinex 800; Coronavorbehandlung mit 400 W  
 DuPont PET Melinex 813; unbehandelt  
 OPP Mobil MB 400; unbehandelt; (Polypropylen-Folie)  
 OPP Mobil MB 400; Coronavorbehandlung mit 600 W, (Polypropylen-Folie)  
 [0079] Ergebnisse der Messungen der Haftung der Produkte aus den Beispielen bzw. Vergleichsbeispielen (Tabelle 2):

Tabelle 2

| 50 | Tesa-Test-Bewertung |                      |                          |                            |                          |
|----|---------------------|----------------------|--------------------------|----------------------------|--------------------------|
|    | Bsp.                | PET 800<br>Corona-B. | PET 813 un-<br>behandelt | Mobil MB400<br>unbehandelt | Mobil MB400<br>Corona-B. |
| 55 | 6                   | 1                    | 1                        | 2                          | 2                        |
|    | 7                   | 1                    | 1                        | 1                          | 1                        |
|    | 8                   | 1                    | 1                        | 1                          | 1                        |
| 60 | 9                   | 1                    | 1                        | 2                          | 2                        |
|    | V3                  | 1                    | 1                        | 4                          | 4                        |
| 65 | V4                  | 1                    | 1                        | 4                          | 4                        |

[0080] Mit den Silan-modifizierten Polyvinylacetalen erhält man im Tesa-Test vor allem bei den Polypropylen-Folien (OPP Mobil MB 400, behandelt und unbehandelt) eine deutliche Verbesserung der Haftung. Dies belegt ein Vergleich von Beispiel 7 und 9 mit Vergleichsbeispiel 4 und ein Vergleich von Beispiel 6 und 8 mit Vergleichsbeispiel 3. Dabei

stellt sich eine bessere Haftung bei den silanhaltigen Polyvinylacetalen im Tesa-Test bereits ab einem relativ niedrigen Gehalt an Silicium (bzw. Alkoxysilan- und/oder freien Silanolgruppen) ein, was Beispiel 6 veranschaulicht.

[0081] Bei den Polyester-Folien DuPont PET Melinex ist der Tesa-Test nicht aussagekräftig, da hier auch die Vergleichsmuster (Standardware) schon von vornherein eine sehr gute Haftung zeigen.

[0082] Deutlicher werden die Unterschiede durch die Bestimmung der Verbundhaftung, die Tabelle 3 zu entnehmen ist.

Tabelle 3

| Bestimmung der Verbundhaftung; Einheit: N/15mm |                   |                        |                          |                       |
|--|-------------------|------------------------|--------------------------|-----------------------|
| Bsp  | PET 800<br>Corona | PET 813<br>unbehandelt | OPP MB400<br>unbehandelt | OPP MB400 Co-<br>rona |
| 6  | 0.27 tF           | F                      | 0.55                     | 0.89                  |
| 7  | 0.22 tF           | 0.26 tF                | 0.37                     | 0.62                  |
| 8  | 0.37 tF           | F                      | 0.65                     | 0.99 tF               |
| 9  | 0.31 tF           | F                      | F                        | F                     |
| V3   | 0.03              | 0.09                   | 0.02                     | 0.01                  |
| V4   | 0.015             | 0.13                   | 0.005                    | 0.01                  |

F = Folienriss, tF = teilweiser Folienriss

[0083] Mit den erfindungsgemäßen silanhaltigen Polyvinylacetalen wurde die Verbundhaftung drastisch erhöht. Ein Vergleich von Beispiel 6 oder von Beispiel 8 mit Vergleichsbeispiel 3 zeigt, dass die Verbundhaftung bei Polyester-Folien (DuPont PET Melinex 800 und 813) so stark erhöht wird, dass sogar kompletter oder teilweiser Folienriss auftritt. Dies belegt auch ein Vergleich von Beispiel 7 und Beispiel 9 mit Vergleichsbeispiel 4.

[0084] Hier ist also die Adhäsion des erfindungsgemäßen Polyvinylacetals zum Substrat sogar stärker ausgeprägt als die Kohäsion der verwendeten Folie.

[0085] Bei den Polypropylen-Folien OPP Mobil MB 400 (behandelt und unbehandelt) wird die Haftung durch Verwendung der erfindungsgemäßen Polyvinylacetale im Vergleich zu den Standard-Typen um Größenordnungen verbessert. Dies zeigt ein Vergleich von Beispiel 6 oder Beispiel 8 mit Vergleichsbeispiel 3 und ein Vergleich von Beispiel 7 mit Vergleichsbeispiel 4.

[0086] Die erfindungsgemäßen silanhaltigen Polyvinylacetale, die aus teilverseiften Polyvinylalkoholen erhalten wurden, zeigen eine exzellente Haftung, die sich in einem Folienriss äußert, besonders bei den Polypropylen-Folien OPP Mobil MB 400 (behandelt und unbehandelt). Dies geht aus einem Vergleich von Beispiel 9 mit Vergleichsbeispiel 4 hervor.

[0087] Beispiel 8 zeigt, dass die Haftung im Verbund nochmals verbessert wird, wenn das Polyvinylacetal neben den Silanfunktionen noch Carboxylgruppen enthält.

[0088] Anwendungstechnische Prüfung der Dispersionen, die das erfindungsgemäße silanhaltige Polyvinylacetal als Schutzkolloid enthalten (Tabelle 4):

Tabelle 4

| Beispiel | Abrieb (28d, $\mu\text{m}$ )<br>Farbrezeptur 1 | Abrieb (28d, $\mu\text{m}$ )<br>Farbrezeptur 2 |
|----------|--|--|
| 13       | 21.2   | 52.9   |
| V5       | 27.8   | 56.7   |

[0089] In beiden Farbrezepturen führt der Einsatz des erfindungsgemäßen teilacetalisierten silanhaltigen Polyvinylacetals zu einer Verbesserung der Nassabriebsbeständigkeit, die sich insbesondere bei Dispersionen ergibt, die Glycidylmethacrylat enthalten. Die Verwendung einer Dispersion mit einem herkömmlichen teilacetalisierten Polyvinylbutyral – mit ähnlicher Viskosität – führt im Vergleich dazu zu schlechteren Ergebnissen. Das zeigt der Vergleich von Beispiel 13 mit Vergleichsbeispiel 5.

#### Patentansprüche

1. Silan-modifizierte Polyvinylacetale, erhältlich mittels Copolymerisation von a) einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe umfassend Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen, und gegebenenfalls einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe umfassend Methacrylsäureester und Acrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen, Olefine, Diene, Vinylaromaten und Vinylhalogenide mit b) 0,02 bis 20,0 Gew.-% von einer oder mehreren hydrolysisierbaren Silan-Verbindungen aus der Gruppe umfassend

ethylenisch ungesättigte, hydrolysierbare Siliciumverbindungen und hydrolysierbare Mercaptosilane, anschließender Verseifung der Vinylester-Copolymerisate bis zu einem Gehalt von  $\geq 50$  Mol-% Vinylalkohol-Einheiten, und abschließender Acetalisierung der Vinylalkohol-Einheiten mit einem oder mehreren Aldehyden aus der Gruppe umfassend aliphatische und aromatische Aldehyde mit 1 bis 15 C-Atomen, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Comonomeren a) und die Silancomonomeren b) als Gemisch zu 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomeren a) und b), vorgelegt werden, und der Rest des Gemisches während der Polymerisation zudosiert wird, so dass das Verhältnis der Comonomere a) und der Silancomonomere b) zu jedem Zeitpunkt der Polymerisation annähernd konstant bleibt.

2. Silan-modifizierte Polyvinylacetale nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Acetalisierungsgrad von 1 bis 80 Mol-% beträgt.

3. Silan-modifizierte Polyvinylacetale nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Viskosität der Silanmodifizierten Polyvinylacetale (DIN 53015; Methode nach Höppler, 10%-ige Lösung in Ethanol) 4 mPas bis 1200 mPas beträgt.

4. Silan-modifizierte Polyvinylacetale nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Comonomere a) noch weitere Comonomere aus der Gruppe umfassend ethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren, ethylenisch ungesättigte Carbonsäureamide und -nitrile, Mono- und Diester der Fumarsäure und Maleinsäure, ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren bzw. deren Salze, mehrfach ethylenisch ungesättigte Comonomere, nachvernetzende Comonomere wie Acrylamidoglykolsäure, Methacrylamidoglykolsäuremethylester, N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, N-Methylolallylcarbamate, Alkylether wie der Isobutoxyether oder Ester des N-Methylolacrylamids, des N-Methylolmethacrylamids und des N-Methylolallylcarbamats, in einem Anteil von 0.02 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomere a) und b), copolymerisiert werden.

5. Silan-modifizierte Polyvinylacetale nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Silanverbindungen b) ethylenisch ungesättigte Siliciumverbindungen copolymerisiert werden, der allgemeinen Formel  $R^1SiR_{0-2}(OR^2)_{1-3}$ , wobei R die Bedeutung  $C_1$ - bis  $C_3$ -Alkylrest,  $C_1$ - bis  $C_3$ -Alkoxyrest oder Halogen wie Cl oder Br hat,  $R^1$  die Bedeutung  $CH_2=CR^3-(CH_2)_{0-1}$  oder  $CH_2=CR^3CO_2(CH_2)_{1-3}$  hat,  $R^2$  ein unverzweigter oder verzweigter, gegebenenfalls substituierter Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen ist oder ein Acylrest mit 2 bis 12 C-Atomen ist, wobei  $R^2$  gegebenenfalls durch eine Ethergruppe unterbrochen sein kann, und  $R^3$  für H oder  $CH_3$  steht.

6. Silan-modifizierte Polyvinylacetale nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Silanverbindungen b) Mercaptosilane copolymerisiert werden, der allgemeinen Formel  $HS-(CR^4)_2SiR^5_3$ , wobei  $R^4$  gleich oder verschieden ist und die Bedeutung H und  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkylgruppe,  $R^5$  gleich oder verschieden ist und die Bedeutung  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkylgruppe und  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkoxygruppe hat, wobei mindestens einer der Reste  $R^5$  eine Alkoxygruppe ist.

7. Silan-modifizierte Polyvinylacetale nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass 0.05 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomere a) und b), von einer oder mehreren Silanverbindungen copolymerisiert werden, aus der Gruppe umfassend Vinyltrimethoxysilan, Vinyldimethoxymethylsilan, Vinylmethoxydimethylsilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyldiethoxymethylsilan, Vinyllethoxydimethylsilan, Vinyltris-(1-methoxy-isopropoxy)silan, Methacryloxypropyl-tris(2-methoxyethoxy)silan, 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan, 3-Mercaptopropyldimethoxymethylsilan, 3-Mercaptopropyldimethoxydimethylsilan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropylmethyltrimethoxysilan und Methacryloxypropylmethyltrimethoxysilan.

8. Silan-modifizierte Polyvinylacetale nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Verseifung bis zu einem Gehalt von 70 bis 99 Mol-% Vinylalkohol-Einheiten durchgeführt wird.

9. Silan-modifizierte Polyvinylacetale nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Acetalisierung mit einem oder mehreren Aldehyden erfolgt, aus der Gruppe umfassend Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd.

10. Verfahren zur Herstellung von Silan-modifizierten Polyvinylacetale mittels Copolymerisation von a) einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe umfassend Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen, und gegebenenfalls einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe umfassend Methacrylsäureester und Acrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen, Olefine, Diene, Vinylaromaten und Vinylhalogenide mit b) 0.02 bis 20.0 Gew.-% von einer oder mehreren hydrolysierbaren Silan-Verbindungen aus der Gruppe umfassend ethylenisch ungesättigte, hydrolysierbare Siliciumverbindungen und hydrolysierbare Mercaptosilane, anschließender Verseifung der Vinylester-Copolymerisate bis zu einem Gehalt von  $\geq 50$  Mol-% Vinylalkohol-Einheiten, und abschließender Acetalisierung der Vinylalkohol-Einheiten mit einem oder mehreren Aldehyden aus der Gruppe umfassend aliphatische und aromatische Aldehyde mit 1 bis 15 C-Atomen, dadurch gekennzeichnet, dass die Comonomeren a) und die Silancomonomeren b) als Gemisch zu 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomeren a) und b), vorgelegt werden, und der Rest des Gemisches während der Polymerisation zudosiert wird, so dass das Verhältnis der Comonomere a) und der Silancomonomere b) zu jedem Zeitpunkt der Polymerisation annähernd konstant bleibt.

11. Verwendung der Silan-modifizierte Polyvinylacetale nach Anspruch 1 bis 9 in Druckfarbenzusammensetzungen.

12. Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Druckfarbenzusammensetzung 5 bis 20 Gew.-% Pigmentanteil 5 bis 15 Gew.-% Silan-modifiziertes Polyvinylacetal-Bindemittel und Lösungsmittel, sowie gegebenenfalls noch weitere Zusatzstoffe enthält.

13. Verwendung der Silan-modifizierte Polyvinylacetale nach Anspruch 1 bis 9 in Verbundsicherheitsglas, Glasverbunden und Scheibenfolien.

14. Verwendung der Silan-modifizierte Polyvinylacetale nach Anspruch 1 bis 9 als Schutzkolloide für wässrige Dispersionen, bei der Polymerisation in wässrigem Medium, und bei der Herstellung von in Wasser redispersierbaren Dispersionspulvern.

15. Verwendung der Silan-modifizierte Polyvinylacetale nach Anspruch 1 bis 9 in Anstrichdispersionen auf Basis



# DE 101 40 131 A 1

von Polymerdispersionen, welche mit den Silan-modifizierten Polyvinylacetalen stabilisiert sind.

16. Verwendung der Silan-modifizierte Polyvinylacetale nach Anspruch 1 bis 9 als Bindemittel in Lacken auf wässriger Basis.

17. Verwendung der Silan-modifizierte Polyvinylacetale nach Anspruch 1 bis 9 als Bindemittel in Pulverlacken.

18. Verwendung der Silan-modifizierte Polyvinylacetale nach Anspruch 1 bis 9 als Bindemittel in Korrosionsschutzmitteln.

19. Verwendung der Silan-modifizierte Polyvinylacetale nach Anspruch 1 bis 9 als Bindemittel für Keramikpulver und Metallpulver.

20. Verwendung der Silan-modifizierte Polyvinylacetale nach Anspruch 1 bis 9 als Bindemittel für die Innenbeschichtung von Dosen.

- Leerseite -